

**Henri Saari**

## **SYNTEESIKAASUN TERVA-ANALYYSIT**

**Opinnäytetyö**

**KESKI-POHJANMAAN AMMATTIKORKEAKOULU**

**Sähkötekniikan koulutusohjelma**

**Marraskuu 2010**

**TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ**

<b>Yksikkö</b> Ylivieska	<b>Aika</b> 11. 2010	<b>Tekijä/tekijät</b> Henri Saari
<b>Koulutusohjelma</b> Sähkötekniikka		
<b>Työn nimi</b> Synteesikaasun terva-analyysit		
<b>Työn ohjaaja</b> Yrjö Muilu		<b>Sivumäärä</b> 35
<b>Työelämäohjaaja</b> Yrjö Muilu		
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Ylivieskan Centrian toimeksiantona vuonna 2010. Työssä tutkittiin myötävirtakaasuttimen tervapitoisuuksien määrittämistä. Työn tavoitteena oli rakentaa tervanmäärityslaitteisto ja testata sitä. Työhön kuului lisäksi tuotekaasumittaukset Gasmet- kaasuanalysaattorilla.</p> <p>Tervanmäärityslaitteisto rakennettiin Ylivieskan ammattikorkeakoululla ja laitteiston testaaminen tapahtui Sievissä; samalla otettiin tuotekaasusta mittaukset Gasmetilla. Tervanmääritysmenetelmänä käytettiin lämmin- ja kylmävesihauteessa olevia kaasunpesupulloja.</p> <p>Mittaustulosten perusteella pääteltiin, että kyseisellä mittausmenetelmällä tarvitaan vielä lisätutkimuksia, jotta saataisiin riittävän tarkkoja tuloksia myötävirtakaasuttimen tervanmääritykseen.</p>		
<b>Asiasanat</b> Myötävirtakaasutus, tervanmääritys, tervanmäärityslaitteisto		

## ABSTRACT

<b>CENTRAL OSTROBOTHNIA UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES</b>	<b>Date</b>  11 2010	<b>Author</b>  Henri Saari
<b>Degree programme</b>  Electrical Engineering		
<b>Name of thesis</b>  Tar analysis of a synthetic gas		
<b>Instructor</b>  Yrjö Muilu		<b>Pages</b>  35
<b>Supervisor</b>  Yrjö Muilu		
<p>This thesis was commissioned by Centria of Ylivieska. The purpose of this thesis was to study the defining of the tar-content in downdraft-gasification. The main goal of this thesis was to build equipment for measuring the tar content and to test it. In addition, the study included measuring producer gas with a Gasmeter-gas analyzer.</p> <p>The equipment was built in University of applied sciences in Ylivieska and the testing was done in Sievi, where also the measuring of the producer gas with Gasmeter took place. Gas washing bottles that were in warm and cold bath were used as a method for defining the tar content.</p> <p>The results led to a conclusion that the measuring method used still needs more research so that it would be possible to get enough accurate results when defining the tar content in downdraft-gasification.</p>		
<b>Key words</b>  Downdraft-gasification, equipment for measuring tar content, measuring tar content		

## **ESIPUHE**

Haluaisin kiittää saamastani opinnäytetyöaiheesta sekä ohjauksesta lehtori Yrjö Muilua. Haluan myös kiittää Centrian luonnonvaran kehitysinsinööriä Hannu Snellmania suuresta avusta tervanmääritystestien loppuun saattamisessa.

Suuret kiitokset myös Veeralle saamastani avusta ja tuesta työn saattamisessa loppuun. Lisäksi kiitän kaikkia niitä jotka ovat edistäneet tämän opinnäytetyön valmistumista.

Pulkkilassa 21.11. 2010

Henri Saari

## SISÄLLYS

### TIIVISTELMÄ ABSTRACT ESIPUHE

1 JOHDANTO.....	1
2 KAASUTUS .....	2
3 KAASUTUSREAKTORIT JA NIIDEN TOIMINTAPERIAATTEET .....	4
3.1 Pölykaasutus.....	5
3.2 Leijukerroskaasutin .....	5
3.3 Kiinteäkerroskaasutus.....	6
3.3.1 Vastavirtakaasutus .....	6
3.3.2 Myötävirtakaasutus .....	7
4 KAASUTUKSESSA TAPAHTUVAT KEMIALLISET REAKTIOT .....	9
5 KAASUN PUHDISTUS .....	11
5.1 Kylmäpuhdistus .....	11
5.2 Kuumapuhdistus.....	11
5.3 Puhdistus katalyyttien avulla .....	12
5.3.1 Primäärikatalyytit .....	12
5.3.2 Sekundäärikatalyytit .....	13
5.4 OLGA- tekniikka .....	13
6 TERVAN MUODOSTUMINEN KAASUTUKSESSA.....	14
6.1 Vastavirtakaasuttimessa syntyvät tervat .....	14
6.2 Myötävirtakaasuttimessa syntyvät tervat .....	14
6.3 Termiset sekundäärireaktiot .....	15
7 KAASUN TERVAPITOISUUDEN MÄÄRITYS .....	18
7.1 Näytteenottomenetelmät .....	18
7.2 Esikäsittelylinja .....	20
7.3 Hiukkassuodatin .....	21
7.4 Törmäyspullolinja .....	22
7.5 Kaasun määrän annostelu .....	24
8 TUOTEKAASUN ANALYSOINTI FTIR -MENETELMÄLLÄ.....	26
9 TUTKIMUKSEN KULKU .....	27
9.1 Laitteiston rakentaminen.....	28
9.2 Tervan määrittäminen .....	30
10 POHDINTA .....	33
LÄHTEET .....	35

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyössäni tutkin ja analysoin synteesikaasua ja sen sisältämiä tervoja. Synteesikaasulla tarkoitetaan kaasuttimella tuotettua ja sen jälkeen puhdistettua tuotekaasua. Energian kulutuksen yhä noustessa on tutkittava vaihtoehtoisia energiantuottamistapoja. Valitsin tutkielmani aiheeksi synteesikaasun tervanalyysin sen tarjoamien mahdollisuuksien sekä kiinnostavuuden vuoksi.

Teen työni Ylivieskan Centrian tutkimus- ja kehitys- ja täydennyskoulutusyksikölle. Työni koostuu tervan määrittämisestä, tuotekaasun analysoinnista sekä käytännön tutkimuksesta.

Tutkimukseni tavoitteena on rakentaa tervanmäärittäyslaitteisto ja testata sitä sekä tuotekaasun mittaukset Gasmet-kaasuanalysaattorilla. Gasmet on kaasun analysointilaitte, joka mittaa tuotekaasussa olevat alkuaineet ja niiden määrät. Mielenkiintoni kohdistuu kaasun ja tervanmittauksen prosesseihin, joten tutkielmassani saaduilla tuloksilla ei ole yhtä suurta painoarvoa kuin itse prosessilla. On tärkeää tutkia tervanmäärittäysmenetelmää ja sen toimivuutta tuotekaasun analysoinnissa sekä tietää tuotekaasun sisältämät tervapitoisuudet tervan haitallisuuden vuoksi.

Opinnäytetyöni keskeisin tutkimusongelma on myötävirtakaasuttimen tervapitoisuuksien määrittäminen. Rakentamalla tervanmäärittäyslaitteistolla pyrin keräämään tuotekaasun sisältämät tervat. Tutkimuksen teen Sievissä, missä tutkimuksen kohteena oleva myötävirtakaasutin sijaitsee. Teen mittauksia kolmena päivänä, joista saatuihin tuloksiin tutkimukseni perustuu.

## 2 KAASUTUS

Polttoaineen kaasutus on prosessi, jossa tuotetaan polttokelpoista kaasua kiinteistä polttoaineista. Kaasuttavana aineena voi olla happi, ilma tai jokin muu hapen kantaja. Palamiskelpoisen kaasuseoksen muodostumisen edellytys on, että prosessiin tuodaan happea vähemmän kuin polttoaineen täydellinen palaminen edellyttäisi eli ilmakertoimen on oltava alle yksi. (Kara 1999, 216.)

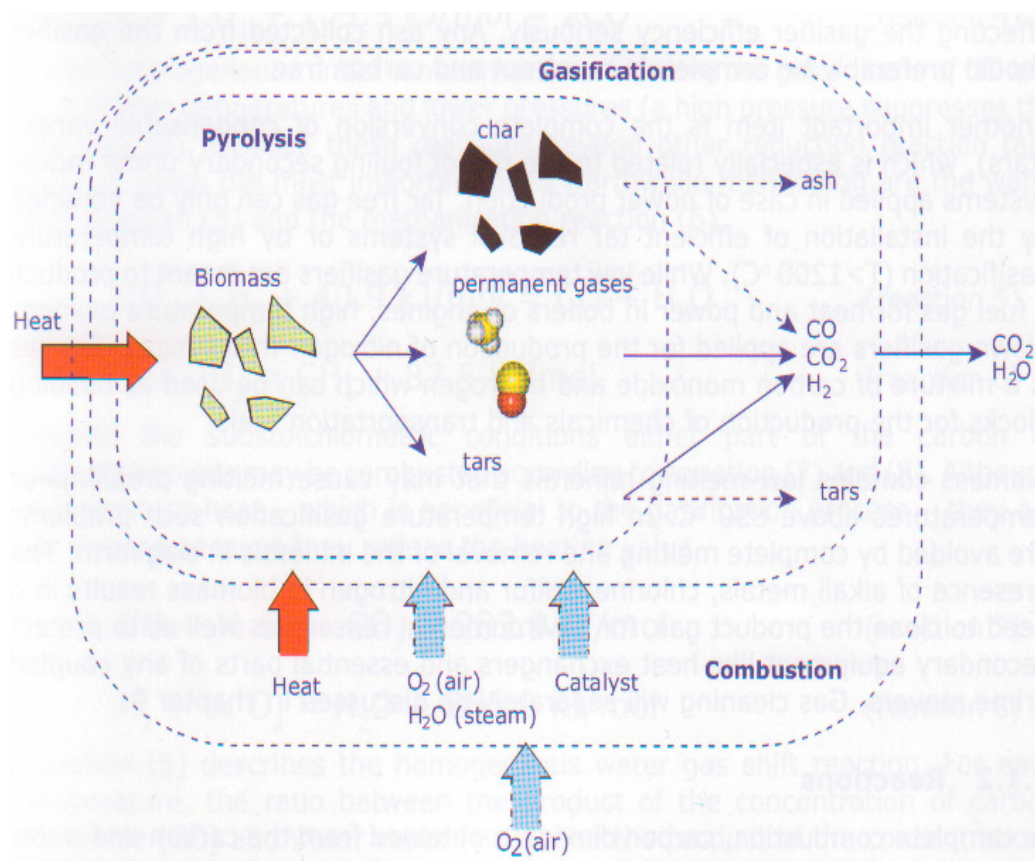
Kaasutuksen etuja verrattuna kiinteiden polttoaineiden suoraan polttoon ovat savukaasujen alhaisempi tuhkapitoisuus, helpompi kaasun polton säädeltävyys ja kattilan kuonaantumisongelmien välttäminen. Parhaiten kaasutus soveltuu turpeelle, hakkeelle, ruskohiilelle ja kivihiilelle. (Kara 1999, 216.)

Kaasutuksessa tapahtuu polttoaineen kuivaus, pyrolyysi ja tämän jälkeen kaasutus- ja polttoainereaktiot (kuvio 1). Tämän takia osa pyrolyysivaiheessa syntyvistä nestemäisistä hiilivedyistä ja polttoaineen mukana olevasta vedestä pääsee mukaan tuotekaasuun. Kaasun puhtaustaso riippuu kaasutusmenetelmästä, käytetystä polttoaineesta sekä kaasun puhdistusmenetelmästä. Epäpuhtauksia ovat tässä tilanteessa kaasusta kondensoituvat hiilivety-yhdisteet, kiintoainehiukkaset ja vesihöyry. Epäpuhtaudet kaasussa asettavat rajoituksia kaasun käytölle, tämän takia raakakaasun polttaminen kaasuttimen läheisyydessä on lähes ainoa tapa hyödyntää kaasua. (Nylund & Kurkela 1986, 8-9.)

Ilmakaasutuksessa käytetään yleisimmin 20-50 % stökiometrisestä palamisen ilman tarpeesta. Reaktiivisia biopolttoaineita voidaan kaasuttaa alhaisissakin lämpötiloissa (800 –100 ° C), tällöin ilman tarve on pienempi kuin kivihiilen kaasutuksessa. Ilmakaasutuksessa ilman sisältämä typpi laimentaa kaasutuskaasua, jolloin kaasun lämpöarvo jää pieneksi, noin 3-7 MJ / m<sup>3</sup>(n). Ilmakaasutus soveltuukin parhaiten reaktiivisille polttoaineille ja pienille sekä keskisuurille voimalaitostyypeille (< 200 MW ).

Happikaasutuksessa käytetään hapen ja vesihöyryn seosta, jolloin syntyy keskilämpöarvoista kaasua, minkä tehollinen lämpöarvo on noin 7- 15 MJ / m<sup>3</sup>(n).

Happikaasutuksessa saadaan korkeampi kemiallinen hyötysuhde kuin ilmakeasutuksessa, mutta hapen valmistus nykyaikaisilla menetelmillä kuluttaa runsaasti sähköä ja happitehtaan investointi on huomattava osa koko laitoksen pääomantarpeesta. Happikaasutus soveltuu parhaiten suureen kokoluokkaan yli 200 MW voimalaitoksiin. (Kara 1999, 216.)



KUVIO 1. Biomassan kaasutuksen vaiheet ja niiden reaktiotuotteet. (Knoef 2005, 13.)



### 3 KAASUTUSREAKTORIT JA NIIDEN TOIMINTAPERIAATTEET

Kaasutusmenetelmiä kiinteille polttoaineille on useita. Kaasuttimet voidaan jakaa useampaan ryhmään kiinteän polttoaineen ja kaasun kontaktin perusteella (kuvio2).

#### 1.Kiinteäkerroskaasuttimet

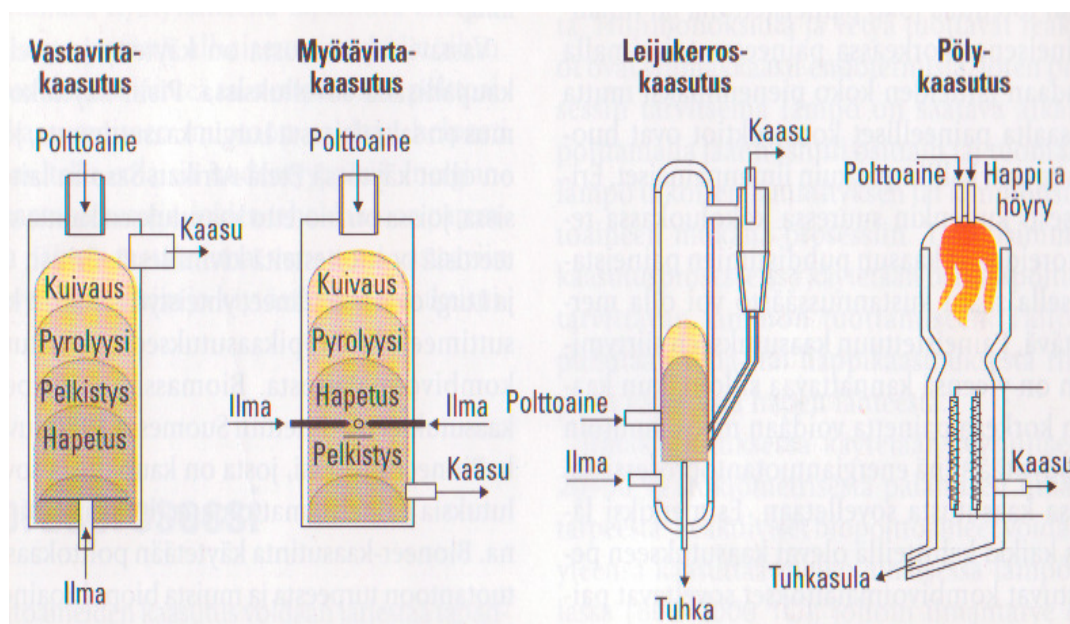
- 1.1 Vastavirtakaasuttimet
- 1.2 Myötävirtakaasuttimet
- 1.3 Ristivirtakaasuttimet

#### 2.Leijukerroskaasuttimet

- 2.2 Hidas leijukerros
- 2.2 Kiertomassaleijukerros

#### 3.Pölykaasuttimet

Vastavirta- ja myötävirta- sekä leijukerroskaasutusta käytetään pienlämpöarvoista polttokaasua turpeesta ja biomassasta valmistaessa. Ristivirtareaktoreilla ei saada aikaan hyvää polttokaasua ja niitä on käytetty yleensä etupesinä. Pölykaasuttimia on yleensä käytetty, kun on valmistettu kivihiilestä saatavaa synteetikaasua. (Nylund & Kurkela 1986, 8-9.)



KUVIO 2. Kaasutusreaktorityypit ja niiden toimintaperiaatteet. (Kara 1999, 218.)

### 3.1 Pölykaasutus

Pölykaasutuksessa polttoaine on hienoksi jauhettua ja se syötetään kuivana pölynä tai veteen lietettynä yhdessä kaasutusaineen kanssa reaktorin polttimeen, joka sijaitsee reaktorin yläosassa. Kaasutusreaktiot tapahtuvat korkeassa lämpötilassa ja tuhka pystytään poistamaan sulana. Lyhyestä reaktioajasta johtuen polttoaineena yleensä käytettävä kivihiili täytyy jauhaa alle 0,1 mm:n kokoisiksi hiukkasiksi, että saavutettaisiin täydellinen hiilikonversio. Polttoaineen reaktiivisuuden ja tuhkan sulamispisteen mukaan määräytyy tarvittava kaasutuslämpötila, joka kivihiilellä kaasuttaessa on yleensä 1300-1700 °C. Tarpeeksi korkean lämpötilan saavuttamiseksi päästään vain happikaasutuksella. (Kara 1999, 218-219.)

### 3.2 Leijukerroskaasutin

Kuplivassa leijukerroskaasuttimessa polttoaineen rae koko on alle 10 mm. Polttoainepartikkelit muodostavat patjan, jota leijutetaan reaktorissa alhaaltapäin virtaavalla kaasutusaineella, jolloin varsinainen tuotekaasu poistuu reaktorin yläosasta.

Tällä menetelmällä on erittäin hyvä lämmön- ja aineensiirto kaasujen ja polttoainepartikkelien välillä, jonka seurauksena lämpötilajakauma on tasainen ja kaasuttimesta poistuvan tuotekaasun lämpötila on korkea. Kaasun korkean lämpötilan vuoksi tervapitoisuus on myös pienempi verrattaessa vastavirtakaasutukseen. Kaasun mukana reaktorista poistuu runsaasti vain osittain reagoitunutta kiintoainetta, mistä osa erotetaan ja palautetaan kaasuttimeen. (Kara 1999, 218.)

Kiertoleijukaasuttimessa leijutuskaasun nopeus on suurempi kuin kuplivan pedin kaasuttimessa, minkä pyrkimyksenä on nostaa tehoa ja saada poikkipinta-ala suuremmaksi kuin kuplivassa pedissä. (Kara 1999, 218.)

### **3.3 Kiinteäkerroskaasutus**

Kiinteäkerroskaasutukset voidaan jakaa kahteen eri ryhmään niiden erilaisten toimintamallien vuoksi. Kaasuttimet jaetaan vastavirtakaasuttimiin sekä myötävirtakaasuttimiin. Kiinteäkerrosreaktoreihin kelpaa polttoaineeksi vain palamainen polttoaine, koska niiden toiminta perustuu polttoainekerroksen hitaaseen valumiseen alaspäin ja kaasujen virtaamiseen polttoainekerroksen läpi. (Kara 1999, 217.)

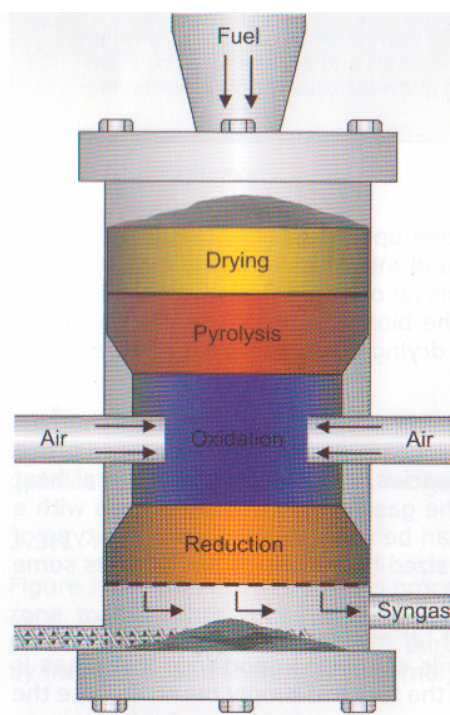
#### **3.3.1 Vastavirtakaasutus**

Vastavirtareaktorissa polttoaine syötetään reaktorin yläosaan, mistä polttoaine hitaasti valuu kuivumis-, pyrolyysi-, kaasutus - ja polttovyöhykkeiden läpi. Happi tai ilma ja vesihöyry johdetaan arinan kautta reaktorin alaosaan. Pyrolyysi- ja kuivumisvaiheessa vapautuu polttoaineesta haihtuvia aineita suoraan kaasuun, jonka seurauksena kaasu on korkeahiilivety- ja tervapitoista sekä kaasun lämpötila vain 300- 600 °C. (Kara 1999, 217.)

### 3.3.2 Myötävirtakaasutus

Myötävirtakaasutuksessa syötetään polttoaine reaktorin yläosaan ja ilma syötetään keskiosaan. Reaktorissa syntyvä tuotekaasu poistuu reaktorin alaosasta. Käytettävä polttoaine kuivuu reaktorin yläosassa (kuvio 3). Lämpö jota tarvitaan kuivumiseen saadaan reaktorin kuumasta osasta, lämmön johtuessa seinämiä pitkin ja polttoainekerroksen läpi. Kuivumisvyöhyke ulottuu pitkälle alaspäin, koska polttoainekerros ei johda hyvin lämpöä. Kuivumisen jälkeen tapahtuu hiiltymisen, jossa polttoaineesta poistuvat kaikki haihtuvat aineet. Polttoaineesta haihtunut vesihöyry ja hiiltotuotteet menevät kuuman poltto- ja pelkistymisvyöhykkeen läpi. Kulkiessaan kuuman hiilipatjan läpi tervahöyryt hajoavat pienemmiksi molekyyleiksi. Pelkistymisvyöhykkeestä poistuva tuotekaasu on noin 600 – 900°C. (Nylund & Kurkela 1986, 10 - 12.)

Moitteetta toimiva myötävirtakaasutin tarvitsee reaktorin keskiosassa olevan ilmanjakovyöhykkeen ja reaktorin kavennuksen oikeaa mitoitusta. Myötävirtakaasutin on myös riippuvainen polttoaineen oikeasta kosteudesta ja kapasiteetista. Polttoaineen ollessa liian kosteaa tai ominaistehon ollessa liian pieni, ei reaktorissa saavuteta riittävän korkeaa lämpötilaa tervan krakkaamiseksi. (Nylund & Kurkela 1986, 10 - 12.)

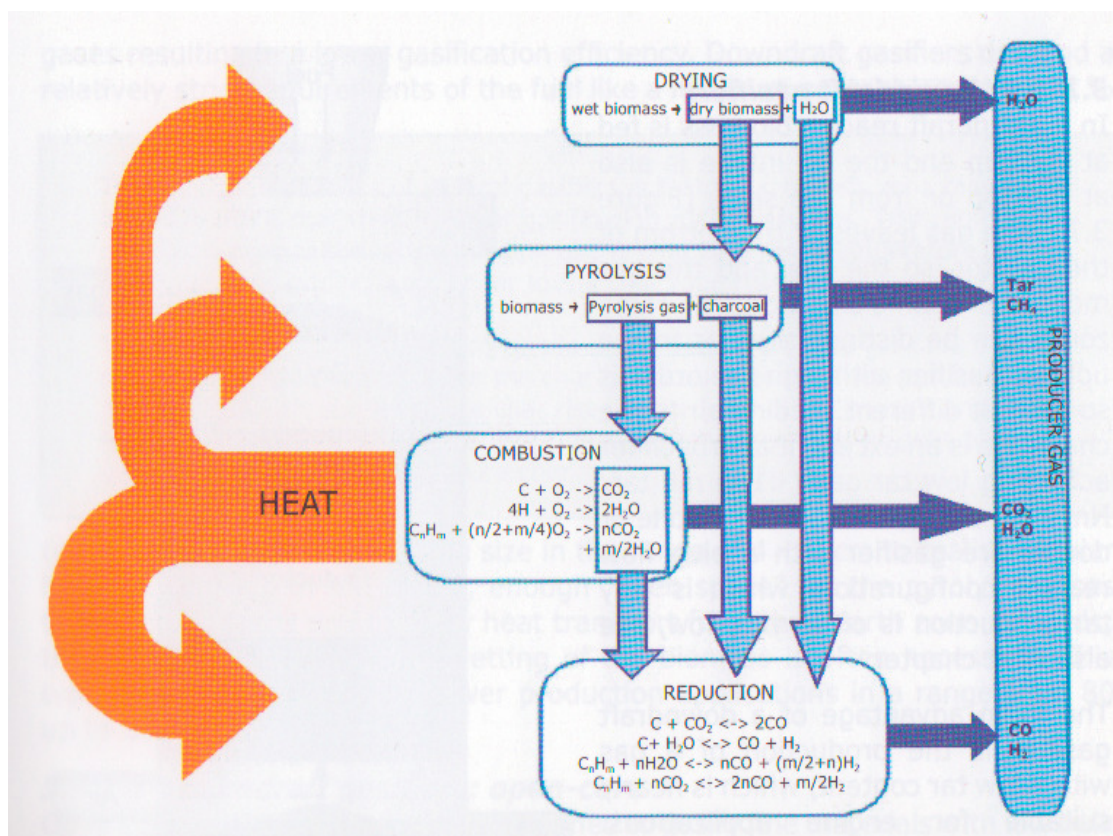


KUVIO 3. Myötävirtakaasutin ja sen toimintaperiaate. (Knoef 2005, 24.)

Myötävirtakaasutuksessa on alhainen tervapitoisuus, koska ilmaa syötetään reaktorin keskivaiheeseen, jolloin tervapitoisuus on alle  $100 \text{ mg/Nm}^3$  eli kaasu on miltei tervatonta. (Knoef 2005, 24.)

#### 4 KAASUTUKSESSA TAPAHTUVAT KEMIALLISET REAKTIOT

Reaktorissa oleva kiinteä polttoaine sisältää enimmäkseen hiiltä, vetyä ja happea. Kun tarkastellaan kuviota 4, nähdään kuinka kaasuttimen kuivausvaiheessa polttoaineesta poistuu vettä ja kuivunut polttoaine menee pyrolyysiin. Pyrolyysivaiheessa poistuvat terva ja metaani. Pyrolyysikaasut johdetaan palamisvyöhykkeelle, missä kaasun sekaan syötetään ilmaa. Palamisvyöhykkeellä osa jäännöshiilestä palaa hiilidioksidiksi ja terva krakkaantuu. Kaasutusvaiheessa jäännöshiili reagoi vielä vesihöyryn ja hiilidioksidin kanssa. Reaktorin alaosaan jää jäännöstuhkaa, riippuen siitä kuinka hyvin eri reaktiot ovat onnistuneet. (Knoef 2005, 23; Nylund & Kurkela 1986, 11.)



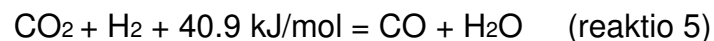
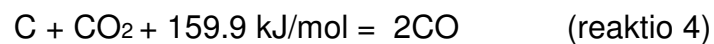
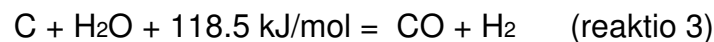
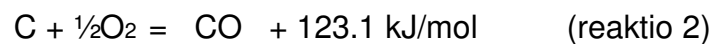
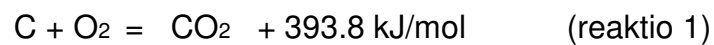
KUVIO 4. Kaasutuksessa tapahtuvat kemialliset reaktiot (Knoef 2005, 23)

Tuotekaasun koostumus riippuu kaasutusmenetelmästä. Kaasussa palavia komponentteja ovat CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> sekä pyrolyysissä syntyneet korkeammat hiilivedyt ja tervat. Kaasu sisältää lisäksi vettä, hiilidioksidia sekä kiinteitä jäännöshiili- ja tuhkapartikkeleita. Kaasu pitää myös sisällään polttoaineesta peräisin olevia epäpuhtauksia esimerkiksi typpi-, rikki-, ja klooriyhdisteitä sekä alkalimetalleja.

#### TAULUKKO 1. Kaasutuksen reaktiot (Knoef 2005, 15.)

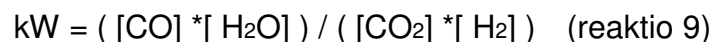
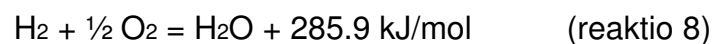
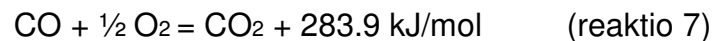
##### Heterogeeniset reaktiot

---



##### Homogeeniset reaktiot

---



Kaasutuksessa tapahtuvat reaktiot voidaan jakaa kahteen vaiheeseen: primääri-vaiheeseen sekä sekundäärivaiheeseen. Primäärivaiheessa kiinteä polttoaine pyrolysoituu, jolloin syntyy kaasuja (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), lisäksi kevyitä ja raskaita hiiliveytyjä sekä hiiltojäännöstä. Sekundäärivaiheessa reagoivat primäärivaiheessa syntyneet tuotteet edelleen kaasufaaseissa. (Simell 1989, 15)

Pyrolyysilämpötila ja polttoaineen kappalekoko vaikuttavat pyrolyysin nopeuteen. Pyrolyysissä syntyneisiin kaasutusreaktioihin (2-6, Taulukko 1) vaikuttavat reaktiolämpötila, paine ja hiilen kappalekoko. (Simell 1989, 15.)

## 5 KAASUN PUHDISTUS

Kaasutuksessa tuotekaasuun joutuu polttoaineesta peräisin olevia epäpuhtauksia, jotka saattavat aiheuttaa kaasuttimen jälkeisten laitteiden korroosiota sekä eroosiota, minkä takia epäpuhtauksien määrää pitää vähentää.

Kaasunpuhdistusmenetelmät voidaan jakaa karkeasti kahteen pääryhmään, kylmäpuhdistukseen (märkäpuhdistusmenetelmät) ja kuumapuhdistukseen (kuivapuhdistusmenetelmät). (Raiko, Kurki-Suonio, Saastamoinen & Hupa 1995, 495; Kara 1999, 219.)

### 5.1 Kylmäpuhdistus

Kylmäpuhdistus toimii yleensä alle 150 °C:n lämpötilassa ja kaasua jäähdytetään ensin jäähdytinkattilassa, missä kehitetään höyryä. Tämän jälkeen alkaa vesipesu, jossa tuotekaasusta poistetaan hiukkaset, alkali- ja raskasmetallit, suuri osa typpiyhdisteistä ja kaasussa olevat tervat. Kylmäpuhdistuksella saavutetaan kaasun puhtausvaatimukset, joita kaasuturbiinit asettavat ja saadaan minimoitua savukaasupäästöjä. Kylmäpuhdistuksen epäpuhtaudet siirtyvät tuotekaasusta jäteveeteen, joten tekniikkaa käytettäessä on laitos varustettava tehokkaalla jäteveden puhdistuksella. (Raiko ym. 1995, 495.)

### 5.2 Kuumapuhdistus

Kuumapuhdistusmenetelmien päätehtävä on tuotekaasun hiukkas- ja metallipitoisuuksien alentaminen. Toisena tehtävänä on alentaa ympäristön kannalta haitallisia yhdisteitä, kuten rikki- ja typpiyhdisteet, raskasmetallit ja kloori. Vaikka kylmäpuhdistus on erittäin tehokas puhdistusmenetelmä, tulisi kuumapuhdistusta kehittää eteenpäin. Siten saataisiin kylmäpuhdistusta yksinkertaisempi menetelmä ja kuumapuhdistuksella saavutettaisiin parempi kokonaishyötysuhde ja samalla voitaisiin välttää jäteveden puhdistus. Lisäksi tuhka olisi hyvä saada pois kuivana. (Raiko ym. 1995, 495-496; Kara 1999, 219.)



### 5.3 Puhdistus katalyyttien avulla

Katalyytti on yhdiste, joka nopeuttaa kemiallista reaktiota. Katalyytti ei kulu reaktiossa. Katalyytin toiminta perustuu siihen, että se pienentää aktivoitumisenergiaa hitaimmassa reaktionopeutta rajoittavassa vaiheessa. Katalyytti ei voi tehdä mahdotonta reaktiota mahdolliseksi, vaan se voi vain nopeuttaa termodynaamisesti mahdollisen reaktion. (Simell 1989, 10.)

Katalyytit voidaan jakaa kahteen ryhmään: homogeenisiin ja heterogeenisiin katalyytteihin. Kun katalyyysi tapahtuu yhdessä faasissa, se on homogeeninen ja jos se tapahtuu kahden faasin rajapinnalla, se on heterogeeninen. Tervan hajottamiseen käytettävät katalyytit kaasutusprosesseissa tapahtuvat kahden faasin rajapinnalla. (Simell 1989, 10.)

Heterogeeniset katalyytit luokitellaan kemiallisten vaikutusten mukaan eri ryhmiin, metalleihin, happoihin, metallioksideihin sekä metallin ja hapon muodostamiin katalyytteihin. (Simell 1989, 12.)

Kaasutuksessa katalyyttejä voidaan käyttää pyrolyysin ja hiilen kaasutusreaktioiden katalysointiin tai sekundäärivaiheen reaktioiden katalysointiin. Katalyytit jaotellaan kahteen ryhmään niiden käyttötarkoituksen mukaan primäärisiin ja sekundäärisiin katalyytteihin. (Simell 1989, 16.)

#### 5.3.1 Primäärikatalyytit

Primäärikatalyytit ovat polttoaineeseen sekoitettavia katalyyttejä. Näitä katalyyttejä käyttämällä voidaan kaasutusreaktorin kapasiteettia suurentaa ilman reaktorilämpötilan nostamista. Tällä tavoin voidaan välttää polttoaineen ja kaasutus ilman / hapen sekä lämpöhäviöiden kasvu. Primäärikatalyyttien ongelmia on suuren katalyyttimäärän tarve, ympäristövaikutukset sekä mahdollinen korroosio. Primäärikatalyyttejä ovat alkalimetallit (esimerkiksi kalium, natrium, cesium) ja maa-alkalimetallit (esimerkiksi kalsium, barium, strontium). (Simell 1989, 16-18.)

### 5.3.2 Sekundäärikatalyytit

Sekundäärikatalyytit vaikuttavat polttoaineen pyrolyysissä syntyneiden yhdisteiden reaktioihin. Pyrolyysissä muodostuneet yhdisteet ovat kaasufaasissa. Pyrkimyksenä on tuottaa kaasuja, joilla on haluttu ominaisuus; esimerkiksi katalysoimalla vesi-kaasutasapainoreaktiota voidaan muuttaa synteesikaasun vety-hiilimonoksidisuhdetta ammoniakksynteesiin sopivaksi. (Simell 1989, 17.)

### 5.4 OLGA- tekniikka

Tuotekaasut sisältävät nesteitä, tervoja ja epäorgaanisia epäpuhtauksia. Olgan toimintaperiaate perustuu tervan, hiukkasten ja veden sekoittumisen välttämiseen. (Könemann, J-W. 2007.)

Olgan periaatteena on monitasoinen puhdistusmenetelmä, jossa kaasu puhdistetaan pesuöljyllä. Ensimmäisessä tasossa kaasu viennetään hienovaraisesti pesuöljyllä. Raskaiden tervapartikkelien tiivistyessä ne kerätään, kun ne on ensin erotettu pesuöljystä. Tämän jälkeen tervat voidaan kierrättää uudestaan kaasuttimeen. (Könemann, J-W. 2007.)

Toisessa tasossa kevyemmät kaasumaiset tervat absorboituvat pesuöljyyn. Kylästynyt öljy palautetaan stripperiin. Kaikki raskaat ja kevyet tervat voidaan palauttaa kaasuttimeen energiatehokkaasti; tervajätevirrat voidaan tällä tavoin tehokkaasti kierrättää. (Könemann, J-W. 2007.)

## **6 TERVAN MUODOSTUMINEN KAASUTUKSESSA**

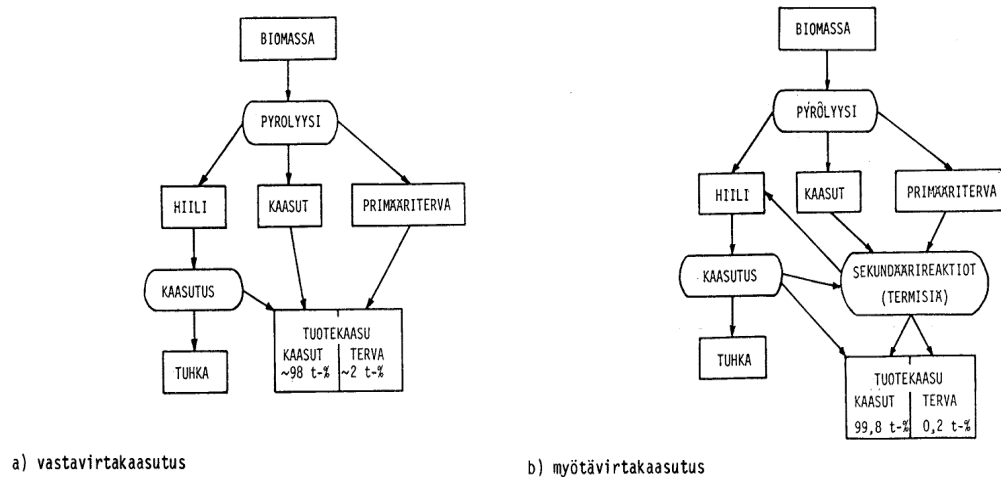
Tervaa muodostuu kaasuttimessa polttoaineen pyrolyysissä sekä pyrolyysituotteiden reagoidessa edelleen (kuvio 5). Tervojen koostumukseen vaikuttavia tekijöitä ovat pyrolyysin lämpötila, käytettävä polttoaine ja pyrolyysissä tapahtuva lämpötilan nousunopeus (nopea tai hidas pyrolyysi). (Simell 1988, 9.)

### **6.1 Vastavirtakaasuttimessa syntyvät tervat**

Vastavirtakaasuttimessa polttoaine on ensin kuivumisvyöhykkeessä ja polttoaineesta haihtuvat vesi sekä muut aineet, jotka haihtuvat helposti. Polttoaineen kuivuttua pyrolysoituminen alkaa hitaasti ja sen rakenne hajoaa. Kaasutusvyöhykkeessä polttoaineen lämpötila on noussut 600 – 700 °C ja polttoaine on lähes täysin hiiltynyt. Pyrolyysissä ja kuivausvyöhykkeessä syntyvät tervat ja muut tuotteet kulkevat suoraan tuotekaasuvirtaan ja niiden lämpötila putoaa nopeasti. Tuotekaasun sisältämään tervapitoisuuteen sekä tervan koostumukseen vaikuttavia tekijöitä ovat pääasiassa käytetty polttoaine sekä prosessiolosuhteet. (Simell 1988, 9-11.)

### **6.2 Myötävirtakaasuttimessa syntyvät tervat**

Myötävirtakaasutuksessa kuivumis- ja pyrolyysivyöhykkeissä vesi, kaasut ja tervamaiset aineet haihtuvat polttoaineesta, jonka jälkeen ne kulkevat palamisvyöhykkeen läpi. Palamislämpötilan ollessa yli 1000 °C terva krakkautuu termisesti, jolloin syntyy kevyempiä tervayhdisteitä, kaasuja sekä polyaromaattisia hiilivettyjä (PAH). (Simell 1988,11.)



KUVIO 5. Tervan muodostuminen kaasutuksessa (Simell 1988,12.)

### 6.3 Termiset sekundäärireaktiot

Tärkeimpiä sekundäärireaktioita ovat krakkautuminen, tervan ja hiilen reaktiot vesihöyryn kanssa, vesi-kaasutustasapainoreaktio, Boudouardin reaktio sekä hiilihöyryreaktio (Simell 1988,14). Tervan hajoaminen tapahtuu joko krakkautumalla tai vesihöyryyn reagoimalla. Normaalipaineessa krakkautuminen on tärkeämpi reaktio. Sekundäärireaktiot tapahtuvat erittäin nopeasti: muun muassa yli 700 °C:n lämpötilassa krakkautuminen tapahtuu muutamassa millisekunnissa. Kuitenkin kaasutuksessa viipymäaika kaasulla on kuumassa vyöhykkeessä tätä pidempi, jolloin terva hajoaa hiileksi, kaasuiksi (CO, CO<sub>2</sub>) ja tervayhdisteiksi. Ne pystyvät reagoimaan edelleen ja muodostamaan mm. polyaromaattisia hiilivetyjä. (Simell 1988,14.)

Tervan hajoamisnopeuteen, termisen hajoamisen määrään ja krakkautumisen jälkeisiin reaktioihin vaikuttavat tekijät ovat krakkauslämpötila sekä viipymäaika krakkauslämpötilassa. Lämpötilan kasvaessa myös reaktionopeudet kasvavat, jolloin tervan krakkautuminen tapahtuu nopeammin ja krakkaustuotteiden reagointi tapahtuu nopeammin. Lämpötilan ollessa korkea terva hajoaa hiileksi ja kaasuiksi

(CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>). Viipymääjan pidentäminen krakkauksessa lisää yhdisteen hajoamista, esimerkiksi raskaampien krakkaustuotteiden (naftaleeni ja dimetyylinaftaleeni), määrät kasvoivat, kun krakkauksen jälkeiset reaktiot pääsivät etenemään riittävästi. (Simell 1988, 14-15.)

Kiinteää polttoainetta kaasutettaessa tuotekaasu sisältää pääkomponenttien (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) lisäksi epäpuhtauksia, kuten kiintoainetta, orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä. Näiden epäpuhtauksien määrä vaihtelee riippuen kaasutusmenetelmästä, polttoaineesta sekä prosessiolosuhteista. (Simell 1988, 8.)

Jakauma orgaanisista epäpuhtauksista ulottuu keveistä, matalissa lämpötiloissa kiehuvista aineista aina raskaisiin polyaromaattisiin hiilivetyihin (taulukko 2). Tärkeimpiä epäorgaanisia yhdisteitä ovat rikkivety, ammoniakki, typen oksidit, rikin oksidit ja metalliyhdisteet. Näistä yhdisteistä osa on kaasumaisia, osa aerosolina kaasussa tai kiintoaineeseen sitoutuneena. Tuotekaasun tervamaiset epäpuhtaudet tarkoittavat yleensä helposti kondensoituvia orgaanisia yhdisteitä. (Simell 1988, 8.)

TAULUKKO 2. Tervan luokitus ja niiden ominaisuudet (Romar, Pieniniemi, Tynjälä & Lassi 2009,2.)

Luokka	Luokan nimi	Ominaisuudet
1	GC – tunnistamaton	Erittäin painava terva, ei voida tunnistaa GC :n avulla
2	Heterosyklinen aromaattinen	Tervassa heteroatomeja, hyvin veteen liukenevia komponentteja
3	Heikko aromaattinen (1 renkainen)	Usein hiilivetyihin sitoutunut yksittäinen rengas
4	Kevyet PAH komponentit ( 2- 3 rengasta)	2 ja 3 renkaan yhdistelmä nesteytyminen tapahtuu matalassa lämpötilassa, jopa todella alhaisessa pitoisuudessa
5	Painavat PAH komponentit (4-7 rengasta)	Suurempi kuin 3 rengasta, nämä ainesosat nesteytyvät korkeassa lämpötilassa ja alhaisessa pitoisuudessa

---

GC = kaasukromatologia

PAH = Polysykliset aromaattiset hiilivedyt

---

## 7 KAASUN TERVAPITOISUUDEN MÄÄRITYS

Tuotekaasun sisältämä terva on erittäin haitallista, koska terva tukkii kaasuttimen putkia. Tervan muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa kaasutinmalli, kaasutuslämpötila ja käytettävä polttoaine. Myötä- ja vastavirtakaasuttimien suurin ero on myötävirtakaasuttimen sisältämän kaasun vähäisempi tervapitoisuus. Tutkimuskohteeni kaasutinmalli on nimenomaan myötävirtakaasutin, jonka polttoaineena käytetään puuhaketta.

Terva- ja hiukkasnäytemenetelmä sisältää kuumennetun anturin, kuumennetun hiukkassuodattimen, jäähdyttimen sekä sarjan törmäyspulloja, jotka sisältävät liuotinainetta, johon terva imeytyy. Osa törmäyspulloista laitetaan säädelyyn lämminviesihauteeseen ja osa pulloista laitetaan kylmähauteeseen. Kaasun annetaan virrata vain tietyn aikaa näytteenottolinjassa. Kaasun virtausta pidetään yllä prosessipaineen tai pumpun avulla. Tervan kondensaation estämiseksi näytteenotto- linja ja suodattimet kuumennetaan. (CEN 2005 a, 5.)

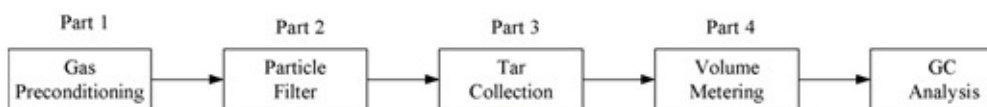
Tervan kerääntyminen ilmenee kondensaationa ja imeytymisenä isopropanoliin. Isopropanolin on havaittu olevan tarkoituksenmukaisin liuotin tähän tarkoitukseen. Muun muassa lämpötilaa, painetta ja kaasunvirtausta mitataan tervan keräämisen yhteydessä. Kun tervanäyte on otettu, törmäyspullojen sisältö kaadetaan tummaan säilytyspulloon tai suojataan muulla lailla valolta. Säilytyspullo varastoidaan tiiviinä kylmään, alle 5°C olevaan varastoon myöhempää analyysiä varten. (CEN 2005 a, 5.)

### 7.1 Näytteenottomenetelmät

Tervapitoisuuden määrittäminen on menetelmä, johon sisältyy viisi eri vaihetta. Nämä vaiheet ovat kaasun esikäsittely, hiukkasten suodatin, tervan kerääminen, määrän annostelu ja GC – analysointi. Menetelmä on kehitetty kattamaan erilaiset ilman tai hapen syöttötavat. Tätä määrittämenetelmää voidaan käyttää myötävirta- ja vastavirtakaasuttimien tai leijukerrosputikaasuttimien tervapitoisuuksien määrittämi-

seen. Käsittelyolosuhteissa lämpötilan pitää olla 0-900°C ja paineen 0,6-60 baaria. (Romar ym. 2009, 3.)

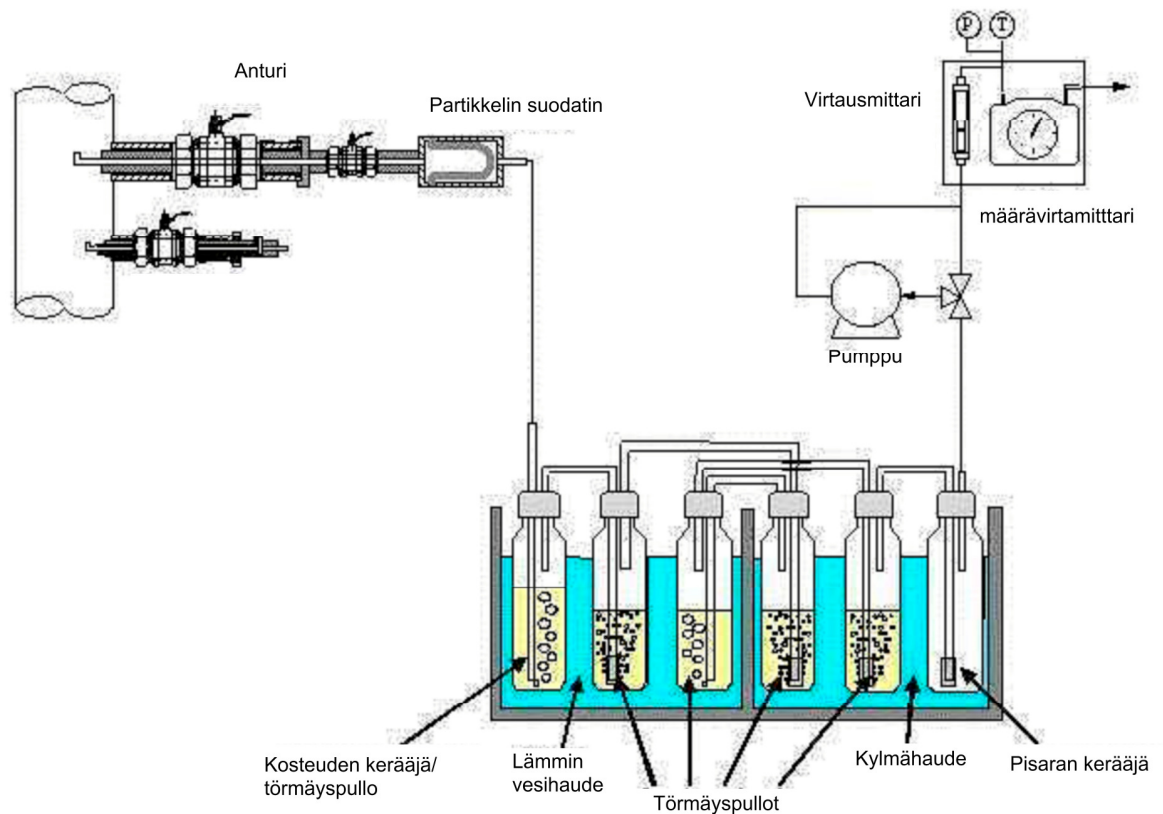
Tervan määrittämisen vaiheet on jaettu viiteen vaiheeseen (kuvio 6), jossa neljä ensimmäistä vaihetta on kaasun käsittelyvaihteita ja viimeinen vaihe on tuotekaasun näytteen analysointi kaasukromatografiassa. (Romar ym. 2009, 3.)



KUVIO 6. Tervapitoisuuden määrittämisen vaiheet (Romar ym. 2009, 3.)

Tervapitoisuuden määrittämiseen tarvittava kokonaisuus koostuu kuvion 7 mukaisesti. Tuotekaasu kulkee ensin esikäsittelylinjaa pitkin partikkelin suodattimeen, jonka jälkeen kaasu siirtyy törmäyspullolinjastoon ja siitä edelleen pumpun kautta mittalaitteille. Kuvassa näkyvä törmäyspullolinjasto on mahdollista korvata myös Petersenin linjastolla. (CEN 2005 a, 5.)





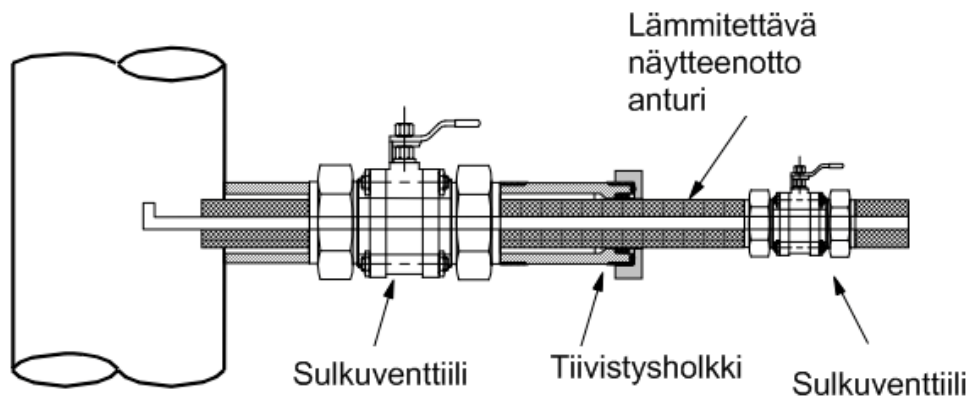
KUVIO 7. Laitteistokokonaisuus tervan määrittämiseen (CEN 2005b.)

## 7.2 Esikäsittelylinja

Kaasun esikäsittelylinja pitää sisällään kaksi venttiiliä, tiivistysholkin ja lämmitetyn näytteenottoanturin. Esikäsittelylinjaston tulisi olla mahdollisimman lyhyt ja yksinkertainen, koska mahdollisten vuotojen minimoimiseksi pitää välttää ylimääräisiä saumoja ja venttiilejä. Suunniteltaessa esikäsittelylinjaa tulee ottaa huomioon, kuinka se saadaan puhdistettua, lisäksi kaasunäytteen on oltava puhdasta ja kondensaation estäminen on otettava huomioon. (CEN 2005 a, 6.)

Kaasun esikäsittelylinjat ovat hieman erilaisia riippuen kaasuttimien toimintaperiaatteista, niinpä ilma kaasuttimella (kuvio 8) ja paineistetulla kaasuttimella on erilaiset esikäsittelylinjastot. Ilma kaasuttimen esikäsittelylinja on suunniteltu niin, että suutin voidaan poistaa kaasutuksen aikana. Esikäsittelylinjastossa olevien venttiilien tulisi kestää kovia lämpötiloja, koska näytteenottolinjassa käytetään ulkopuolista lämmitystä kaasun tiivistymisen ja vesihöyryn kondensoitumisen estämiseksi.

Kun mitataan pelkästään tervapitoisuutta, partikkelit voidaan poistaa keraamisella suodattimella. (CEN 2005 a, 6.)

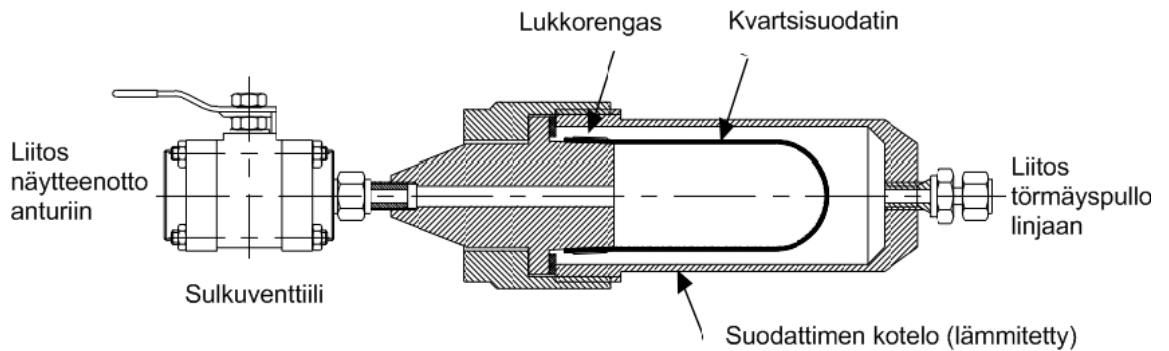


KUVIO 8. Käsittelylinja ilma-kaasuttimelle (CEN 2005 a, 6.)

Ensimmäinen sulkuventtiili kuviossa 8 mahdollistaa anturin poistamisen kaasutuksen aikana ja tiivistysholkin jälkeinen sulkuventtiili voidaan sulkea milloin tahansa. (CEN 2005 a, 6.)

### 7.3 Hiukkassuodatin

Hiukkaset kerätään ulkoisesti lämmitettävällä suodattimella (kuvio 9). Suodatinmateriaaliksi suositellaan kvartsia. Suodattimien tulisi toimia tehokkaasti ja niiden pitäisi suodattaa vähintään 99,998 % hiukkasista, joiden koko on  $0,3\mu\text{m}$ . Suodattimen pidikkeen materiaali ei saa vaikuttaa tervan komponenttien koostumukseen ja pidikkeen on kestävä prosessilämpötilaa  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  korkeampi lämpötila. Suodattimen lämpötila on tärkeä ja sen täytyy olla riittävän korkea, jotta voidaan estää tervan aiheuttamia suodattimen tukkeutumisia. Suodattimen liian alhainen lämpötila edesauttaa tervan reaktioiden muodostumista suodattimen pinnalle. (CEN 2005 a, 7.)



KUVIO 9. Lämmitetty hiukkassuodatin (CEN 2005 a, 8.)

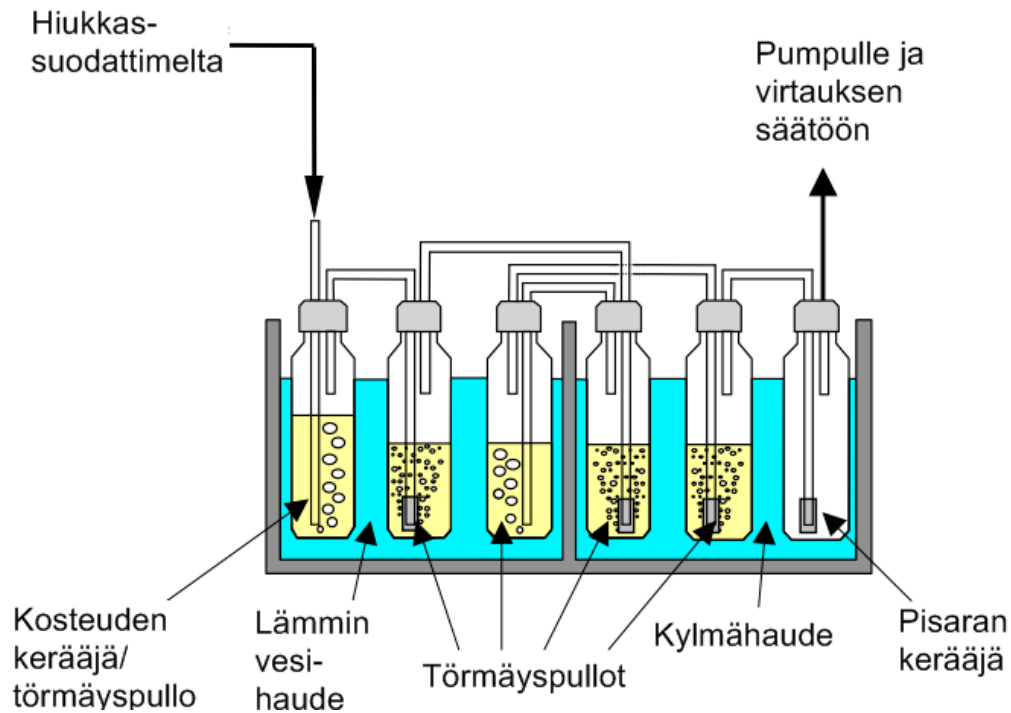
Hiukkassuodattimelta on liitoskohta törmäyspullolinjaan tai vaihtoehtoisesti Peter-  
senin linjastoon, joissa terva kerääminen tapahtuu. Kuumen hiukkassuodattimen  
ja lasisen törmäyspullolinjan yhdistämisessä täytyy olla tarkka, jotta varmistutaan  
liitoksen pitävyydestä. (CEN 2005 a, 8.)

#### 7.4 Törmäyspullolinja

Kosteuden ja tervan keräämiseen on suunniteltu törmäyspullosarja (kuvio 10), joka  
sisältää kuusi törmäyspulloa. Ensimmäinen törmäyspullo toimii kosteuden kerää-  
jänä, jossa vesi ja terva kondensoituvat prosessikaasusta johtuen isopropanolin  
absorptiosta.

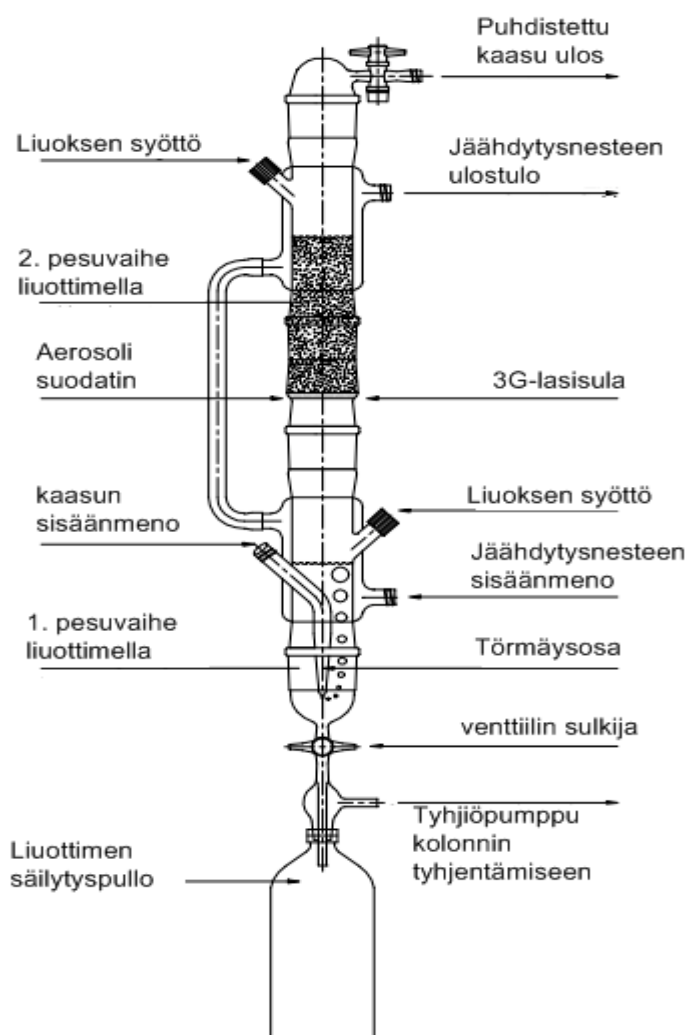
Viiteen ensimmäiseen törmäyspulloon laitetaan 50-100 ml isopropanolia ja kuudes  
törmäyspullo jätetään tyhjäksi, koska se toimii pisaran kerääjänä. Lasiset törmäys-  
pullot asetetaan eristettyyn astiaan, joka on jaettu kahteen osaan. Törmäyspullo-  
jen sisään tulee kaksi lasista putkea, joiden sisähalkaisijat ovat 4 mm. Törmäys-  
pullojen tilavuudet ovat joko 100 ml tai 250 ml. Kolme pulloa (pullot 1, 2 ja 4) lai-  
tetaan +35°C lämminvesihauteeseen ja kolme pulloa (pullot 3, 5 ja 6) laitetaan -  
20°C kylmähauteeseen (esimerkiksi suola-vesi-jäähaude). Pullot 2, 3 ja 5 ovat va-  
rustettu lasisinttereillä, jotta saataisiin kaasun parempi dispersio. Pullot asetetaan  
seuraavaan järjestykseen 1, 2, 3, 4, 5, ja 6, jolloin kaasun kierto lämmin- ja kylmä-  
hauteissa tapahtuu seuraavassa järjestyksessä; lämmin → lämmin → kylmä →

lämmin → kylmä → kylmä. Kuviossa 10 on esitetty törmäyspullolinjan rakenne, josta havaitsee kaasun kierron pullojen sisällä. Viimeisestä pullostasta on putki kalvopumpulle ja virtausmittareille. (CEN 2005 a, 8-9; Romar ym.2009, 3-4.)



KUVIO 10. Törmäyspullolinja tervan keräämistä varten (CEN 2005 a, 9.)

Vaihtoehtoinen järjestelmä törmäyspullolinjalle on Petersenin linjasto (Kuvio 11), joka on nimetty sen keksijän Finn Petersenin mukaan. Petersenin linjasto koostuu kahdesta eri pesuosasta, jotka on täytetty isopropanolilla. Ensimmäisessä osassa tapahtuu tavallinen pesuvaihe törmäysosan avulla. Toisen pesuvaiheen pohjalla on 3G-lasisulate, jolla on kaksi toimintoa; se pidättää tervan pienet pisarat ja tuottaa suuren määrän hyvin pieniä kaasukuplia, jotka parantavat pesutehokkuutta toisessa pesuvaiheessa. Linjasto sisältää myös kaksi luottimen täyttöaukkoa sekä jäähdytinosan. Jäähdytysneste ja jäähdytyslämpötila voidaan valita kaasun lämpötilan mukaan. Linjasto on suunniteltu niin, että 3G-lasisulate on helppo vaihtaa sen likaantuessa, ellei sitä saada puhdistettua liuottimen avulla. (CEN 2005a, 10.)



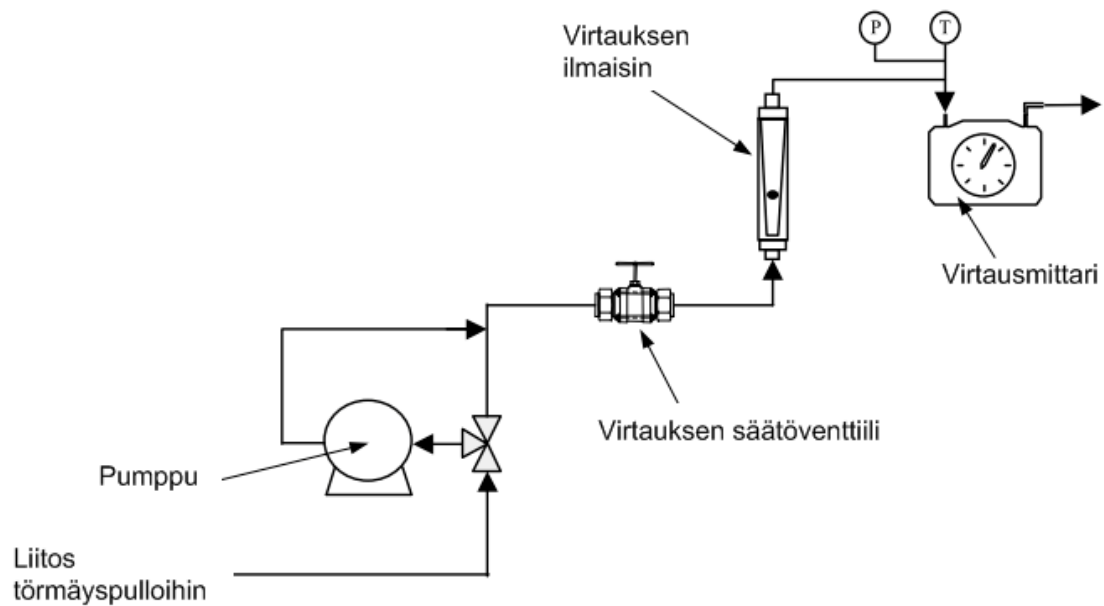
KUVIO 11 Petersenin linjasto (CEN 2005a, 10.)

Testit ovat osoittaneet, että Petersenin linjastolla on korkea näytteenottotehokkuus. Tehtäessä mittauksia raskaasti saastuneella vastavirtakaasulla varajärjestelmästä löydettiin alle 1% tervaa. 85% tästä materiaalista sisälsi bentseeniä. (CEN 2005a, 10.)

## 7.5 Kaasun määrän annostelu

Törmäyspullolinjan jälkeen kaasu kulkeutuu määrämittarille (kuvio 12). Törmäyspullojen jälkeen tulee olla kalvopumppu, joka ei saa sisältää öljyä. Pumpun on ol-

tava ilmatiivis ja paineen vaihtelujen täytyy olla vähäisiä. Pumpun täytyy pystyä siirtämään kaasua vähintään  $1\text{m}^3\text{n}$  kaasua tunnissa, jos absoluuttinen paine on 50 kPa. Pumppua ei välttämättä tarvita ollenkaan, jos paineistettu kaasutin tuottaa yli  $10^5\text{ Pa:n}$  paineen. Kuitenkin sellaiset kaasuttimet, jotka ovat vain hieman yli-paineistettuja saattavat tarvita silti pumppua. (CEN 2005a, 10-11.)



KUVIO 12. Kaasun pumppaaminen virtausmittareille (CEN 2005a, 10.)

Pumpun huoltamisen ja puhdistamisen helpottamiseksi pumpun olisi hyvä olla kalvopumppu. Tarvittavan lämpötilan ja paineen ylläpitämiseksi täytyy järjestelmässä olla lämpömittareita ja painemittareita. (CEN 2005a, 10.)

## 8 TUOTEKAASUN ANALYSOINTI FTIR -MENETELMÄLLÄ

FTIR –menetelmä (Fourier Transform Infra Red) mittaa laajan yhtenäisen IR-spektrialueen. Eri yhdisteitä voidaan mitata samalla kertaa suuri määrä (esim. CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, ym. eriteltyinä). Useiden eri kaasujen absorptiovyöt osuvat päällekkäin. Päällekkäiset absorptiot voidaan erottaa toisistaan laskennallisesti ja mittaustietoja voidaan käsitellä monipuolisemmin, koska FTIR -menetelmässä mitataan koko spektri. Matemaattisten käsittelyjen jälkeen spektristä saadaan tulos, josta on poistettu häiritsevät spektrit. Näin mitattavien kaasujen pitoisuudet saadaan määritettyä luotettavasti. (Raiko ym. 1995, 559.)

## 9 TUTKIMUKSEN KULKU

Tutkimukseni aiheena on synteetikaasun terva-analyysi ja kehittämistehtävänä myötävirtakaasuttimen tervapitoisuuksien määrittäminen. Aloitin tutkimukseni tutustumalla myötävirtakaasuttimen teoriaan. Lisäksi etsin tietoa tervanmäärityksestä eri lähteistä ja perehdyin niihin.

Tutkimuksen kohteena oleva kaasutin on Sievissä sijaitseva myötävirtakaasutin (kuvio 13). Kaasutin on Centrian energiatekniikan laboratoriossa. Kaasuttimessa syntyvä tuotekaasu kulkeutuu vesipesurin jälkeen moottorille, jolla on mahdollisuus pyörittää generaattoria.



KUVIO 13. Kuvassa myötävirtakaasutin on oikealla ja moottorin jäähdytin vasemmalla



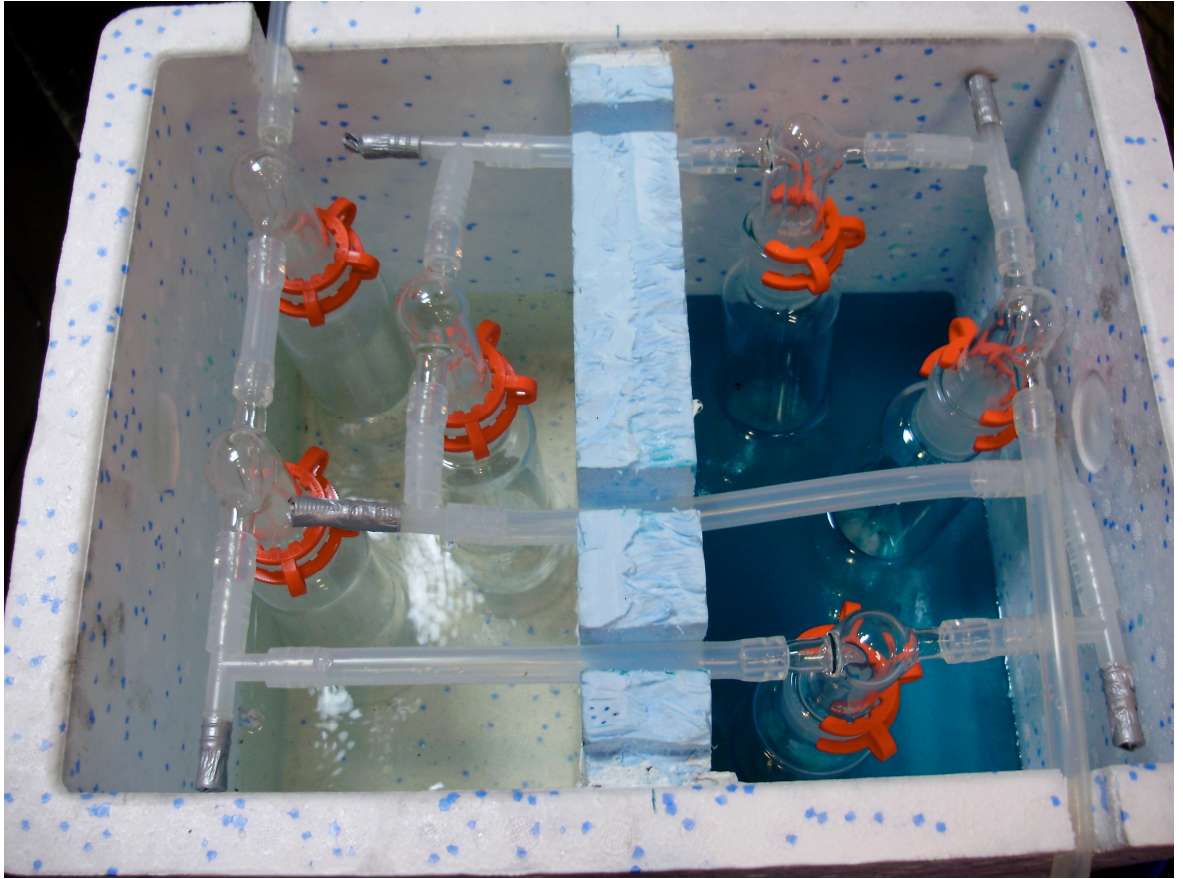
## 9.1 Laitteiston rakentaminen

Aloitin laitteiston rakentamisen (kuvio 14), kun tilatut kaasunpesupullot saapuivat Ylivieskaan. Kylmä- ja lämminhaudeastiana käytin styroksista kylmälaukkua sen hyvän eristävyysvuoksi. Styroksia on myös helppo muokata kaasunpesupulloille sopivaksi astiaksi. Koska kylmälaukkuun täytyi tehdä lämpöä ja nestettä eristävä väliseinä, valmistin sen 4 cm:n vahvuisesta styrofoamista. Se on helposti työstettävää materiaalia, eikä se murene samalla tavalla kuin styroksi. Kiinnitin väliseinämän kylmälaukkuun tiiviisti sikafleksillä, etteivät kuuma- ja kylmähauteet pääsisi sekoittumaan.

Törmäyspullolinjaston törmäyspullot ovat lasista valmistettuja ja niiden sisään menee kaksi lasiputkea, joiden sisähalkaisijat ovat 4 mm. Toinen lasiputki on pullon yläosassa, ja toinen lasiputki ulottuu melkein pohjaan saakka. Neljässä lasipullossa oli lisäksi lasisintteri alemmassa lasiputkessa. Pullot tiivistin muovisella kiinnitysrenkaalla.

Törmäyspullolinjastoon tarvitaan kuusi törmäyspulloa, joista kolme sijoitetaan lämpimään vesihauteeseen (+40 °C), ja kolme kylmään jäähdytinnestehauteeseen (-20 °C).

Yhdistin törmäyspullolinjaston pullot toisiinsa silikoniletkuilla, ja tarvittavat käänöskohdat sain tehtyä muovisella T-haaralla. Ylimääräisiin T-haaran ulostuloihin laitoin kumisen tulpan, ettei linjastoon tulisi vuotoja. Kumisen tulpan sinetöin vielä ilmastointiteipillä varmistaakseni tulpan pysymisen paikallaan.



KUVIO 14. Törmäyspullolinjasto

Tervanmäärittäyksessä tuotekaasu kulkee esikäsitteilylinjan kautta partikkelin-suodattimeen, jonka jälkeen se siirtyy törmäyspullolinjastoon ja siitä edelleen pumpulle sekä mittareille.

Esikäsitteilylinjan tarkoituksena on estää tervan jääminen putkistoihin ennen törmäyspullolinjastoa. Esikäsitteilylinjaa ei kuitenkaan ollut käytettävissä. Koska tuotekaasu oli vesipuhdistuksen jälkeen noin 40 °C, tulin siihen tulokseen, että kaasun esikäsitteilyä ei ole tarpeen tehdä tämän mittauksen yhteydessä.

Partikkelien suodattimena (kuvio 15) käytin kaasupesupulloa, jonka sisälle laitoin puuvillavanua. Suodattimen tarkoituksena on kerätä mahdolliset hiukkaset joita tuotekaasu sisältää.



KUVIO 15. Partikkelinsuodatinpullo

Pumppuna käytin Gasmet- kaasuanalysointia. Virtausmittaria ei tarvinnut käyttää, koska tiesin Gasmetin virtausnopeuden olevan 4 l/min. Myöskään virtauksenmäärämittaria en tarvinnut, koska sain virtausmäärän laskettua virtausajan avulla.

## 9.2 Tervan määrittäminen

Tein kolmena päivänä tervanmäärittämistestejä, ja kaikkiaan sain tehtyä kolme tervanmäärittämistestiä. Testit aloitettiin laittamalla kylmähaude pakastimeen ja lämmitämällä lämminvesihaudetta.

Tervanmäärityksen aloitin kaatamalla 50 ml isopropanolia viiteen ensimmäiseen törmäyspulloon. Kuudes kaasunpesupullo toimii pisarankerääjänä, joten se sai jäädä tyhjäksi.

Ensimmäisen testauspäivän polttoaine oli kuoretonta kuusihaketta. Punnitsin kaasunpesupullot ennen koetta ja sen jälkeen. Punnitus osoittautui kuitenkin turhaksi, koska pulloista oli päässyt haihtumaan isopropanolia. Lisäksi kaasunpesupulloihin ei ollut kertynyt ollenkaan tervajäämiä. Kokeen epäonnistuminen johtui lämminvesihauteen liian alhaisesta lämpötilasta; se oli vain 20 °C. Tervanmääritystesti alkoi kello 12.45 ja päättyi kello 13.15. Kaasun virtausmäärä oli 120 litraa. Tämän päivän testien tuloksista näki vain isopropanolin haihtumisen määrän, joka oli noin 0,51 grammaa.

Toisena testauspäivänä punnitsin sekä kaasunpesupullot että erillisen tervanäyteastian. Tällä kertaa polttoaine oli sekahaketta, jonka kosteusprosentti oli noin 50. Ennen testiä jäähdytin jäähdytinnesteen -20 °C:een ja lämminvesihauteen lämmitin +40 °C:een. Testi kesti tunnin verran. Kaasua imettiin yhteensä 240 litraa, ja tervan kertyminen isopropanoliin oli havaittavissa. Testien jälkeen kaadoin tervanäytteet tervankeräysastiaan ja laitoin astian noin 100 °C:een kuumaan uuniin (kuvio 16). Annoin isopropanolin haihtua yön yli ja kävin punnitsemassa tervankeräysastian. Punnitustulosten perusteella tervamääräksi tuli 0,1 grammaa.



KUVIO 16. Tervanäytteiden kuivatus uunissa



Kolmannen päivän testeissä jätin partikkeliensuodattimen kokonaan pois, koska huomasin tervaa kertyneen toisen päivän testeissä suodattimena olleeseen puuvillavanuun. Testiajo kolmantena päivänä alkoi kello 13.45 ja loppui kello 14.30. Tällöin kaasua imettiin noin 180 litraa. Tervanmääritysmittausten jälkeen otin Gasmetilla tuotekaasumittauksen (kuvio 17), jolla sain tietoa tuotekaasun sisällöstä. Kaasumittauksen jälkeen kaadoin kerätyt tervanäytteet tervankeräysastiaan. Lisäksi huuhtelin törmäyspullolinjaston ja kaasuttimen välissä olevan silikoniletkun isopropanoliliuoksella, koska siihen oli kertynyt hieman tervaa. Tämän jälkeen vein terva-astian haihdutukseen 100 °C:een kuumaan uuniin. Haihduttamisen jälkeen punnitsin terva-astian. Tervanmääräksi tuli 0,05 grammaa.



KUVIO 17. Gasmet-kaasuanalysaattori

## 10 POHDINTA

Tähän työhön oli saatavilla melko vähän lähdeteoksia. Lähteiden rajallinen määrä johtune biokaasuttimien vähäisestä tutkimisesta. Puun kaasuttaminen ei ole uusi keksintö, mutta sitä ei ole vielä hyödynnetty tarpeeksi. Öljyn hinnan kohoaminen sekä uusiutuvien polttoaineiden käytön nostaminen uudelle tasolle saattaa vaikuttaa myönteisesti puukaasutuksen hyödyntämiseen.

Nykyään ei vielä saada hyödynnettyä biokaasuttimista saatavaa tuotekaasua niin hyvin kuin voisi olla mahdollista. Tutkimalla kaasuttimien toimintaa ja tuotekaasua voitaisiin tuottaa ympäristöystävällisempiä polttoaineita. Suomenkin kannalta olisi tärkeää saada omavaraisuus hyödynnettyä.

Saamiini tuloksiin saattoi aiheuttaa virheitä mahdollisen tervan jääminen partikkelinsuodattimeen sekä silikoniletkuun. Tervaa ei kuitenkaan kerääntynyt niihin huomattavia määriä. Toisaalta tuotekaasun vähäisen tervapitoisuuden takia tällä saattoi olla vaikutuksia tuloksiin jonkin verran.

Testissä käytössä olleella törmäyspullolinjastolla ei välttämättä saadakaan kerättyä tervapitoisuuksia riittävän tarkasti tuotekaasun sisältämän vähäisen tervapitoisuuden takia. Törmäyspullolinja olisi mahdollista korvata Petersenin linjastolla, joka on osoittautunut erittäin tarkaksi tervankeräysmenetelmäksi.

Gasmetilla mitaamani kaasun koostumus oli seuraavanlainen: CO (20%), H<sub>2</sub> (18%), CH<sub>4</sub> (2%), CO<sub>2</sub> (11%) ja N<sub>2</sub> (46%). Tulokset ovat myötävirtakaasuttimen normaaleja lukemia. Koen Gasmetin käyttämisen vahvuutena pumpun käyttämisen sijaan, koska hapen määrän kaasussa pystyi näkemään koko testin ajan. Mittauksissani hapen määrä oli nolla. Tämä kertoo siitä, ettei määrittäislaitteistossa ollut vuotoja.

Testien tulokset yllättivät, koska itse odotin suurempaa tervapitoisuutta tuotekaasussa. Tiesin kuitenkin tervapitoisuuden olevan alhainen, koska kyseessä on

myötävirtakaasutin, jossa on ennen tervanmäärityslaitteistoa lisäksi kaksinkertainen vesipesu.

Tuotekaasun tervapitoisuuden määrittämisestä on tehtävä vielä jatkotutkimuksia. Saamieni tervapitoisuuksien määrittystulokset olivat todella alhaisia. Tuloksista voi päätellä, että tutkimuksen kohteena olevassa myötävirtakaasuttimessa on alhainen tervapitoisuus. Myötävirtakaasuttimen tervapitoisuuksia olisi syytä tutkia muun muassa esilämmittimen kanssa.

Tutkimisen arvoista olisi myös kaasun tervapitoisuuden määrittäminen ennen vesipesuria, jolloin nähtäisiin vesipesurin hyödyllisyys. Tervanmääritystestin mittausaikaa voisi myös pidentää, jolloin täytyisi tarkkailla erityisesti kylmä- ja lämminhauteen lämpötiloja, etteivät ne pääsisi muuttumaan liikaa. Tutkimuksessa mittasin vain kerääntyneen tervan määrää, enkä analysoinut tervoja yksityiskohtaisemmin. Niitä tarkastelemalla saataisiin selville, kuinka paljon terva sisältää raskaita ja keveitä tervayhdisteitä. Tervapitoisuuksien määrittäminen eri polttoaineita käyttäen olisi myös mielenkiintoinen jatkotutkimuksen aihe.

## LÄHTEET

### Kirjat

Hellgren, M. & Heikkinen, L. & Suomalainen, L. & Kala, J. 1999. Energia ja Ympäristö. 3. tarkistettu painos. Helsinki: Hakapaino Oy.

Kara, M. 1999. Energia Suomessa. Tekniikka, talous ja ympäristövaikutukset. 2. painos. Helsinki: Oy Edita Ab.

Knoef, H. 2005. Handbook Biomass Gasification. The Netherlands: BTG biomass technology group.

Nylund, N-O. & Kurkela, E. 1986. Kotimaisten polttoaineiden kaasutus. Osa 5. Pienlämpöarvoisen kaasun käyttö paikallismuotoreissa. Espoo: VTT Offsetpaino.

Raiko, R. & Kurki-Suonio, I. & Saastamoinen, J. & Hupa, M. Toim. 1995. Poltto ja palaminen. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.

Simell, P. 1988. Kotimaisten polttoaineiden kaasutuksessa syntyvät tervamaiset epäpuhtaudet. Espoo: VTT Offsetpaino.

Simell, P. 1989. Tervapitoisen kaasutuskaasun puhdistus katalyyttien avulla. Espoo: VTT Offsetpaino.

Romar, H & Pieniniemi, K & Tynjälä, P & Lassi, U. 2009. Sampling and determination of tars in biomass-derived product gas

### Sähköiset julkaisut

CEN 2005a. Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases. [http://www.tarweb.net/Technical-Report-version-3\\_8final-1.pdf](http://www.tarweb.net/Technical-Report-version-3_8final-1.pdf). Luettu 5.11.2010

CEN 2005b. <http://www.tarweb.net/images/new-train.JPG>. Luettu 5.11.2010

Könemann, J-W. 2007. OLGA process philosophy. <http://www.renewableenergy.nl/index.php?pageID=3238&n=544&itemID=358608> Luettu 13.11.2010